

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Gang XIE, et al.

GAU: 1745

SERIAL NO: 10/668,159

EXAMINER:

FILED: September 24, 2003

FOR: MANUFACTURING METHOD FOR MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-277820	September 24, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

C. Irvin McClelland

Registration No. 21,124

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



W 8229 (米)  
101668.159  
243223US-97-97-3

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 2 4 日  
Date of Application:

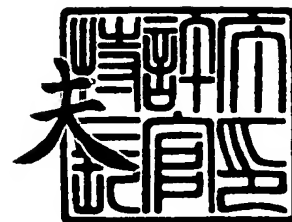
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 7 7 8 2 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 7 7 8 2 0 ]

出      願      人                      アイシン精機株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 5 1 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013412

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 謝 剛

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 大和田 聡

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 立松 功二

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 上山 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000000011

【氏名又は名称】 アイシン精機株式会社

【代表者】 豊田 幹司郎

## 【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒を有する導電性微小体とイオン伝導性をもつ電解質ポリマーとを主要成分とする混合物で形成された触媒電極層を、イオン伝導性を有する電解質膜に積層して中間積層体を形成する工程と、

多孔質のガス拡散層を前記中間積層体の厚み方向の両側に配置し、ホットプレスして一体化させて膜電極接合体を形成するホットプレス工程とを順に実施する膜電極接合体の製造方法において、

前記ホットプレス工程の前に、前記ガス拡散層を前記中間積層体に積層していない状態で、

前記触媒電極層に含まれている前記電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、前記中間積層体を加熱保持して熱処理することを特徴とする固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 2】 触媒を有する導電性微小体とイオン伝導性をもつ電解質ポリマーとを主要成分とする混合物で形成された触媒電極層を、多孔質のガス拡散層に積層して中間積層体を形成する工程と、

イオン伝導性を有する電解質膜の厚み方向の両側に前記中間積層体をそれぞれ配置し、ホットプレスして一体化させて膜電極接合体を形成するホットプレス工程とを順に実施する膜電極接合体の製造方法において、

前記ホットプレス工程の前に、

前記電解質膜を前記中間積層体に積層していない状態で、前記触媒電極層に含まれている前記電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、前記中間積層体を加熱保持して熱処理することを特徴とする固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 において、前記熱処理は、不活性雰囲気または大気雰囲気の熱処理炉内において行われることを特徴とする固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ～請求項 3 のうちのいずれか一項において、前記熱処理

は、前記中間積層体を加圧しない無加圧状態、または、前記中間積層体をこの厚み方向に加圧した加圧状態において行われることを特徴とする固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 請求項 4 のうちのいずれか一項において、前記熱処理の時間は、前記ホットプレスの時間よりも長く設定されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はイオン伝導性を有する電解質膜の厚み方向の両側に触媒電極層を接合した固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池の膜電極接合体は MEA とも略称されるものであり、図 3 に示すように、イオン伝導性を有する電解質膜 1 0 0 の厚み方向の片側に酸化剤極用の触媒電極層 1 1 0 を配置し、他の片側に燃料極用の触媒電極層 1 2 0 を配置し、その酸化剤極用の触媒電極層 1 1 0 の外側に酸化剤極用のガス拡散層 1 1 1 を配置し、燃料極用の触媒電極層 1 2 0 の外側に燃料極用のガス拡散層 1 2 1 を配置したものである。膜電極接合体 (MEA) は、固体高分子型燃料電池の発電性能に大きく影響を与える。

【 0 0 0 3 】

従来、固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造は、一般的には、次のように行う。即ち、触媒を有するカーボンブラック等のカーボン微小体とイオン伝導性をもつ電解質ポリマー溶液とを主要成分とする混合物で形成された触媒電極層 1 1 0, 1 2 0 を、イオン伝導性を有する電解質膜 1 0 0 に積層して中間積層体を形成する。その後、多孔質のカーボンペーパーまたはカーボンクロスなどのガス拡散層 1 1 1, 1 2 1 を中間積層体の厚み方向の両外側に配置し、ホットプレスして一体化させて形成されている。

【 0 0 0 4 】

ホットプレスして一体化させることにより、電解質膜 1 0 0 と触媒電極層 1 1 0, 1 2 0 との間の界面の抵抗が低減され、界面におけるプロトンの移動が良好となる。

#### 【0 0 0 5】

特開平 3 - 2 0 8 2 6 0 号公報には、固体高分子電解質膜の厚み方向の両側に、反応層とガス拡散層とからなる 2 枚のガス拡散電極を接合した接合体を製造するにあたり、2 枚のガス拡散電極のうちの少なくとも一方に固体高分子電解質の溶液を塗布した後にホットプレスする固体高分子膜と電極との接合体の製造方法が開示されている。

#### 【0 0 0 6】

特開平 1 1 - 2 2 4 6 7 9 号公報には、パーフルオロビニルエーテルとテトラフルオロエチレンの共重合体からなるイオン交換膜それ自体を 1 6 0 ~ 2 2 0 ℃ でホットプレスする方法が開示されている。

#### 【0 0 0 7】

特開平 1 1 - 2 2 4 6 7 9 号公報には、プロトン伝導性を有する膜を 2 枚のガス拡散電極で挟み、接合温度に到達するまで接合圧力以下でプレスし、その後、接合温度でプレスすることにより、膜とガス拡散電極との接合状態を向上させて接触抵抗を低減させる技術が開示されている。

#### 【0 0 0 8】

【特許文献 1】 特開平 3 - 2 0 8 2 6 0 号公報

【特許文献 2】 特開平 1 1 - 2 2 4 6 7 9 号公報

【特許文献 3】 特開平 1 1 - 2 2 4 6 7 9 号公報

#### 【0 0 0 9】

#### 【発明が解決しようとする課題】

固体高分子型燃料電池では、酸化剤極側では発電反応により水が生成される。また固体高分子型燃料電池に供給される燃料ガス（一般的には水素含有ガス）、酸化剤ガス（一般的には酸素含有ガスとしての空気）は加湿されていることが多い。イオン伝導性を有する電解質膜 1 0 0 が過剰に乾燥すると、発電性能が低下するためである。上記した膜電極接合体によれば、触媒電極層 1 1 0, 1 2 0 に

含まれているイオン伝導性をもつ電解質ポリマーがかならずしも十分に固定されず、発電反応で生成された生成水あるいは加湿水により流出するおそれがある。この場合、膜電極接合体の劣化が誘発され、固体高分子型燃料電池の出力電位が低下するおそれがある。

#### 【0010】

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、膜電極接合体の劣化の抑制に有利であり、長時間発電したとして、出力電位の過剰な低下を抑制するのに有利な固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

(1) 第1発明に係る固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法は、触媒を有する導電性微小体とイオン伝導性をもつ電解質ポリマーとを主要成分とする混合物で形成された触媒電極層を、イオン伝導性を有する膜に積層して中間積層体を形成する工程と、

多孔質のガス拡散層を中間積層体の厚み方向の両側に配置し、ホットプレスして一体化させて膜電極接合体を形成するホットプレス工程とを順に実施する膜電極接合体の製造方法において、

ホットプレス工程の前に、ガス拡散層を中間積層体に積層していない状態で、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、中間積層体を加熱保持して熱処理することを特徴とするものである。

#### 【0012】

第1発明方法によれば、ホットプレス工程の前に、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、中間積層体を加熱保持して熱処理する。このため触媒電極層に含まれている電解質ポリマーの結晶化度が促進され、ひいては固形度が促進される。よって生成水または加湿水等への電解質ポリマーの溶解度を低下させるのに貢献できる。故に、固体高分子型燃料電池の使用時において生成水、加湿水の影響があったとしても、触媒



電極層に含まれている電解質ポリマーの流出が抑制される。

#### 【0013】

熱処理の時間としては、熱処理の温度、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーの材質、要請される生産コストなどによっても相違するものの、短ければ1分、2分、長ければ12時間、24時間を採用することができる。従って、1分～24時間、1分30秒～24時間、22分～12時間、2分～5時間、あるいは、2分～1時間などを例示できる。熱処理における加熱温度としては、電解質ポリマーの結晶化を良好にするため、また、電解質ポリマーの劣化を抑制するため、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域とする。なお、必要に応じて、ガラス転移温度で熱処理したり、あるいは、ガラス転移温度よりも40℃あるいは80℃あるいは100℃高温側の温度領域で熱処理したりすることができる。

#### 【0014】

第1発明方法によれば、好ましくは、熱処理は、中間積層体を加圧しない無加圧状態において行われる形態を採用できる。無加圧であれば、熱処理時における電解質膜の破損等を確実に抑えることができる。また、熱処理時における加圧力が小さいならば、電解質膜の破損を防止できるため、熱処理は中間積層体をこれの厚み方向に加圧した加圧状態において行なうことができる。

#### 【0015】

熱処理時に中間積層体をその厚み方向に加圧するときには、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーの延伸効果を期待でき、結晶化度を高めるのに有利となり、生成水または加湿水等への電解質ポリマーの溶解度を低下させるのに貢献できる。なお、加圧力としては0.1～20MPa、0.1～15MPa、0.2～10MPa、あるいは、0.5～10MPaを例示できるが、これらに限定されるものではない。第1発明方法によれば、積層体は電解質膜を有するため、電解質膜にダメージを与えないように、加圧力を設定する必要がある。

#### 【0016】

第1発明方法によれば、ガス拡散層を中間積層体に積層していない状態で中間積層体を熱処理するため、触媒電極層への伝熱がガス拡散層で妨げられることが

防止される。従って熱処理時において中間積層体の触媒電極層に含まれている電解質ポリマーへの伝熱性が良好に確保され、電解質ポリマーに対する熱処理を良好に行うことができる。

#### 【0017】

第1発明方法によれば、好ましくは、熱処理は、不活性雰囲気または大気雰囲気中の熱処理炉内において行われる形態を採用できる。これにより中間積層体を良好に熱処理することができる。不活性雰囲気として窒素雰囲気、アルゴンガス雰囲気、窒素富化雰囲気、アルゴンガス富化雰囲気を例示できる。

#### 【0018】

第1発明方法によれば、好ましくは、熱処理の時間は、ホットプレスの時間よりも長く設定されている形態を採用できる。これにより触媒電極層に含まれている電解質ポリマーへの伝熱が確保され、電解質ポリマーの結晶化度の促進、固形化の促進を図り得、中間積層体を良好に熱処理することができる。

#### 【0019】

(2) 第2発明に係る固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法は、触媒を有する導電性微小体とイオン伝導性をもつ電解質ポリマーとを主要成分とする混合物で形成された触媒電極層を、多孔質のガス拡散層に積層して中間積層体を形成する工程と、

イオン伝導性を有する電解質膜の厚み方向の両側に中間積層体をそれぞれ配置し、ホットプレスして一体化させて膜電極接合体を形成するホットプレス工程とを順に実施する膜電極接合体の製造方法において、

ホットプレス工程の前に、電解質膜を中間積層体に積層していない状態で、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、中間積層体を加熱保持して熱処理することを特徴とするものである。

#### 【0020】

第2発明方法によれば、ホットプレス工程の前に、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、中間積層体を加熱保持して熱処理する。このため触媒電極層に含まれている電解質ポリマ

一の結晶化度が促進され、ひいては電解質ポリマーの固形度が促進される。故に、生成水または加湿水等への電解質ポリマーの溶解度を低下させるのに貢献できる。故に固体高分子型燃料電池の使用時において生成水、加湿水の影響があったとしても、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーの流出が抑制される。

#### 【0021】

第2発明方法によれば、電解質膜を中間積層体に積層していない状態で中間積層体を熱処理するため、触媒電極層への伝熱が電解質膜で妨げられない。従って、熱処理時において中間積層体の触媒電極層に含まれている電解質ポリマーへの伝熱性が確保され、電解質ポリマーに対する熱処理を良好に行うことができる。

#### 【0022】

第2発明方法によれば、熱処理の時間としては、熱処理の温度、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーの材質、要請される生産コストなどによっても相違するものの、短ければ1分、1分30秒、2分、長ければ12時間、24時間を採用することができる。従って、1分～24時間、1分30秒～24時間、2分～12時間、2分～5時間、あるいは、2分～1時間などを例示できる。熱処理における加熱温度としては、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域とする。

#### 【0023】

第2発明方法によれば、熱処理は、中間積層体を加圧しない無加圧状態、または、中間積層体をこの厚み方向に加圧した加圧状態において行われる形態を採用できる。

#### 【0024】

第2発明方法によれば、電解質膜を中間積層体に積層していない状態で、中間積層体の触媒電極層を熱処理することになっている。故に、熱処理時に中間積層体を加圧するときであっても、電解質膜にダメージを与えることを未然に防止することができる利点が見られる。

#### 【0025】

なお、熱処理に中間積層体をその厚み方向に加圧する場合には、触媒電極層に含まれている電解質ポリマーの延伸効果を期待でき、結晶化度を高めるのに有利

となり、生成水または加湿水等への電解質ポリマーの溶解度を低下させるのに一層貢献できる。なお、加圧力としては0.1～20MPa, 0.1～15MPa, 0.2～10MPa、あるいは、0.5～10MPaを例示できるが、これらに限定されるものではない。第2発明方法によれば、熱処理時には積層体は電解質膜を有しないため、電解質膜へ与えるダメージを考慮せずとも良く、熱処理時における加圧力を必要に応じて高くすることもできる。

#### 【0026】

第2発明方法によれば、好ましくは、熱処理は、不活性雰囲気または大気雰囲気中の熱処理炉内において行われる形態を採用できる。これにより中間積層体を良好に熱処理することができる。

#### 【0027】

第2発明方法によれば、好ましくは、熱処理の時間は、ホットプレスの時間よりも長く設定されている形態を採用できる。これにより触媒電極層に含まれている電解質ポリマーへの伝熱を確保でき、電解質ポリマーの固形化を促進でき、中間積層体を良好に熱処理することができる。

#### 【0028】

(3) 第1発明方法、第2発明方法によれば、導電性微小体としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛などのカーボン系微小体を例示できる。触媒としては白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム等のうちの少なくとも1種を例示できる。イオン伝導性をもつ電解質ポリマーとしては、炭化フッ素系の電解質ポリマーを採用できる。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について実施例に基づいて比較例と共に具体的に説明する。

#### 【0030】

##### (実施例1)

##### ①ガス拡散層の形成

1000gの水に300gのカーボンブラック（導電性物質）を混入し、混入

液を形成した。この混入液を攪拌機により10分間攪拌した。更に、ダイキン工業株式会社製のテトラフルオロエチレン（以下PTFEともいう）の含有濃度が60%のディスパージョン原液（商品名：POLYFLON D1グレード）250gを混入液に添加した。これを更に10分間攪拌して、カーボンインクを作った。

### 【0031】

ガス拡散層の基材であるカーボンペーパー（東レ株式会社製、トレカTGPO60、厚さ180 $\mu$ m）を上記カーボンインクに投入し、カーボンペーパーに十分に前記PTFEのディスパージョン原液（撥水剤）を含浸させた。次に80℃の温度に保った乾燥炉でカーボンペーパーの余分な水分を蒸発させた。その後、焼結温度390℃で60分間保持して、PTFEを焼結し、撥水カーボンペーパーを2個作製した。これを燃料極用のガス拡散層10及び酸化剤電用のガス拡散層11（図1（A）参照）とした。

### 【0032】

#### ②触媒ペーストの形成

白金担持濃度が55wt%の白金担持カーボン（田中貴金属工業株式会社製、TEC10E60E）を用いた。白金担持カーボンは、触媒である白金を担持したカーボン微小体（導電性微小体）である。そして白金担持カーボン12gと、55wt%濃度のイオン交換樹脂溶液（旭化成工業株式会社製、SS-1080）127gと、水23gと、成形助剤としてのイソプロピルアルコール23gとを十分に混合し、酸化剤極用の触媒ペーストを製作した。イオン交換樹脂溶液は、イオン伝導性（プロトン伝導性）をもつ炭化フッ素系の電解質ポリマー（ガラス転移温度：120℃）を主要成分としており、これを液状媒体としての水とエタノールとの混合溶液に溶解または分散させたものである。具体的には、本実施例によれば、炭化フッ素系の電解質ポリマーは、パーフルオロスルホン酸を主成分としている。

### 【0033】

#### ③積層体の形成

上記した触媒ペーストをドクターブレード法によりテフロンシート13に塗布

して酸化剤極用の触媒電極層 14 を形成した (図 1 (B) 参照)。この場合、触媒電極層 14 において白金担持量が  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  になるようにした。その後、触媒電極層 14 を乾燥させて、酸化剤極シート 15 とした (図 1 (B) 参照)。

#### 【0034】

また、白金担持カーボンの代わりに、白金 (担持濃度 30 wt %) ルテニウム (担持濃度 23 wt %) 合金担持カーボン (田中貴金属工業株式会社製、TEC 61E54) を用いた。これは、白金とルテニウムとを担持したカーボン微小体 (導電性微小体) である。そして白金ルテニウム合金担持カーボンを用い、前述と同様な方法によって、燃料極用の触媒ペーストを形成した。この触媒ペーストをドクターブレード法によりテフロンシート 17 に塗布し、燃料極用の触媒電極層 18 (図 1 (B) 参照) を形成した。この場合、触媒電極層 18 において白金担持量が  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  になるようにした。その後、燃料極用の触媒電極層 18 を乾燥させ、燃料極シート 19 (図 1 (B) 参照) とした。

#### 【0035】

更に、イオン伝導性をもつイオン交換膜 (厚みが  $25 \mu$ , デュポン社製、商品名 Nafion 111) からなる電解質膜 20 を用いた。電解質膜 20 の厚み方向の両側に上記の酸化剤極シート 15 及び燃料極シート 19 を配置し、これによりシート状の中間積層体 25 (図 1 (C) 参照) を形成した。この場合、触媒電極層 14、18 と電解質膜 20 の表出面とが接するように積層した。そして温度  $120^\circ\text{C}$ 、圧力 8 MPa、時間 1 分間という条件で中間積層体 25 を予備的にホットプレスし、電解質膜 20 に触媒電極層 14、18 を転写し、その後、テフロンシート 13、17 を中間積層体 25 から剥がした (図 1 (D) 参照)。

#### 【0036】

##### ③熱処理

上記したように触媒電極層 14、触媒電極層 18 を備えたシート状の中間積層体 25 を恒温炉 27 (熱処理炉) 内に装入した (図 1 (E) 参照)。恒温炉 27 内には導入管 27c から不活性ガス (窒素ガス) が導入される。そして、温度  $120^\circ\text{C}$ 、時間 10 分間という熱処理条件で、恒温炉 27 内で不活性ガス雰囲気 (

炉内圧力：0.1 MPa) において中間積層体 25 を加熱保持して熱処理した。不活性ガス雰囲気とするのは、触媒及び電解質ポリマーが酸素によって酸化されることを抑止するためである。熱処理の際に、図 1 (E) に示すように、中間積層体 25 はガス拡散層 10、11 を積層しておらず、ガス拡散層 10、11 から隔離されている。

#### 【0037】

上記した熱処理の温度は、触媒電極層 14、触媒電極層 18 に含まれているイオン伝導性（プロトン伝導性）をもつ電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域である。熱処理の際には中間積層体 25 を厚み方向に加圧せず、従って中間積層体 25 は無加圧状態に維持されている。このように中間積層体 25 を無加圧状態で熱処理するのは、ダメージを受けやすい電解質膜 20 にダメージをできるだけ与えないためである。なお場合によっては、恒温炉 27 内の雰囲気を大気中とすることもできる。

#### 【0038】

また熱処理時には図 1 (E) に示すように、ガス拡散層 10、11 から中間積層体 25 を隔離した状態で、つまり、ガス拡散層 10、11 を積層していない中間積層体 25 を加熱保持して熱処理する。このため触媒電極層 14、触媒電極層 18 への伝熱がガス拡散層 10、11 で妨げられることが防止される。従って熱処理時において中間積層体 25 の触媒電極層 14、18 に含まれている電解質ポリマーへの伝熱性が確保され、電解質ポリマーに対する熱処理を良好に行うことができる。

#### 【0039】

##### ④ホットプレス

上記した熱処理の後、恒温炉 27 内から中間積層体 25 を取り出した（図 1 (F) 参照）。そして、熱処理後の中間積層体 25 の厚み方向の両側にそれぞれ、燃料極用のガス拡散層 10 及び酸化剤極用のガス拡散層 11 を配置した。そして、温度 140℃、圧力 8 MPa、時間 3 分間というホットプレス条件で、ホットプレス型 50 を用い、ホットプレス型 50 の型面 50c で中間積層体 25 を加熱加圧してホットプレスし（図 1 (G) 参照）、一体化を進め、シート状の MEA

(膜電極接合体) 30 を作成した。

#### 【0040】

なお実施例 1 によれば、上記した熱処理の時間を  $t_1$  (10 分間) とし、ホットプレスの時間を  $t_2$  (3 分間) とすると、 $t_1$  は  $t_2$  に対して  $10/3$  倍 (約 3.3 倍) となる ( $t_1 > t_2$ )。上記した熱処理の温度を  $T_1$  (120℃) とし、ホットプレスの温度を  $T_2$  (140℃) とすると、 $T_1$  は  $T_2$  よりもやや低めである。

#### 【0041】

また実施例 1 によれば、上記した熱処理の際に中間積層体 25 に負荷する圧力を  $P_1$  (無加圧) とし、ホットプレスの際に中間積層体 25 に負荷する圧力を  $P_2$  (8 MPa) とすると、 $P_1 < P_2$  である。

#### 【0042】

本実施例によれば、上記した熱処理により、触媒電極層 14、18 の主要要素である電解質ポリマーの結晶化度が促進され、ひいては固形度が促進される。このため、固体高分子型燃料電池の運転時において、生成水または加湿水等への電解質ポリマーの溶解度を低下させるのに貢献できる。故に電解ポリマーの流出を抑制でき、固体高分子型燃料電池を長期にわたり運転しても、固体高分子型燃料電池の出力電位を高め維持することができる。

#### 【0043】

##### (実施例 2)

実施例 2 は基本的には実施例 1 と同様に実施した。そして酸化剤極用の触媒電極層 14、燃料極用の触媒電極層 18 を転写した中間積層体 25 を恒温炉 (熱処理炉) 27 内に装入し、不活性ガス雰囲気において熱処理した。但し熱処理条件としては、温度は実施例 1 よりも昇温させて 140℃ とし、時間は実施例 1 と同様に 10 分間とした。熱処理の温度は、触媒電極層 14、触媒電極層 18 に含まれているイオン伝導性 (プロトン伝導性) をもつ電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域である。本実施例においても熱処理の際には、図 1 (E) に示すように、中間積層体 25 はガス拡散層 10、11 から隔離されており、中間積層体 25 にはガス拡散層 10、11 が積層されていない。また



上記した熱処理の際には中間積層体 25 を加圧せず、中間積層体 25 は無加圧状態に維持されている。

#### 【0044】

実施例 2 によれば、上記した熱処理の時間を  $t_1$  (10 分間) とし、ホットプレスの時間を  $t_2$  (3 分間) とすると、 $t_1$  は  $t_2$  に対して  $10/3$  倍 (約 3.3 倍) となる ( $t_1 > t_2$ )。上記した熱処理の温度を  $T_1$  (140℃) とし、ホットプレスの温度を  $T_2$  (140℃) とすると、 $T_1$  は  $T_2$  と同じとなる ( $T_1 = T_2$ )。

#### 【0045】

##### (実施例 3)

実施例 3 は基本的には実施例 1 と同様に実施した。そして酸化剤極用の触媒電極層 14、燃料極用の触媒電極層 18 を転写した中間積層体 25 を恒温炉 27 内に装入し、不活性ガス雰囲気において熱処理した。但し熱処理条件としては、温度は実施例 1, 2 よりも昇温させて 160℃ とし、時間は実施例 1, 2 と同様に 10 分間とした。熱処理の温度は、触媒電極層 14、触媒電極層 18 に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域である。本実施例においても、熱処理の際には、中間積層体 25 にはガス拡散層 10、11 が積層されていない。また熱処理の際には中間積層体 25 を加圧せず、中間積層体 25 は無加圧状態に維持されている。

#### 【0046】

実施例 3 によれば、上記した熱処理の時間を  $t_1$  (10 分間) とし、ホットプレスの時間を  $t_2$  (3 分間) とすると、 $t_1$  は  $t_2$  に対して  $10/3$  倍 (約 3.3 倍) となる。上記した熱処理の温度を  $T_1$  (160℃) とし、ホットプレスの温度を  $T_2$  (140℃) とすると、 $T_1$  は  $T_2$  よりも高温となる ( $T_1 > T_2$ )。

#### 【0047】

##### (実施例 4)

実施例 4 は基本的には実施例 1 と同様に実施した。そして酸化剤極用の触媒電極層 14、燃料極用の触媒電極層 18 を転写した中間積層体 25 を恒温炉 27 内

に装入し、不活性ガス雰囲気において熱処理した。但し熱処理条件として、温度は実施例 1～3 よりも昇温させて 200℃とし、時間は実施例 1～3 と同様に 10 分間とした。この熱処理温度は、触媒電極層 14、触媒電極層 18 に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域である。本実施例においても、熱処理の際には、中間積層体 25 にはガス拡散層 10、11 が積層されていない。また上記した熱処理の際には中間積層体 25 を加圧せず、中間積層体 25 は無加圧状態に維持されている。

#### 【0048】

実施例 4 によれば、上記した熱処理の時間を  $t_1$  (10 分間) とし、ホットプレスの時間を  $t_2$  (3 分間) とすると、 $t_1$  は  $t_2$  に対して 10/3 倍 (約 3.3 倍) となる ( $t_1 > t_2$ )。上記した熱処理の温度を  $T_1$  (200℃) とし、ホットプレスの温度を  $T_2$  (140℃) とすると、 $T_1$  は  $T_2$  よりも高温となる ( $T_1 > T_2$ )。

#### 【0049】

(比較例 1)

実施例 1 と基本的には同様に実施した。但し、熱処理を実施することなくホットプレスした。ホットプレス条件は実施例 1 と同様に温度 140℃、加圧力 8 MPa、時間 3 分間とした。

#### 【0050】

(比較例 2)

実施例 1 と基本的には同様に実施した。但し熱処理を実施することなくホットプレスした。ホットプレスの条件としては、温度 160℃、加圧力 8 MPa、時間 3 分間とした。即ち、ホットプレスの温度を 160℃と昇温させた。比較例 2 によれば、ホットプレスにより電解質膜 20 が過剰に変形してしまい、電解質膜 20 のガスのクロスリークが生じ、発電不可となり、出力電位を測定するまでも無かった。このように 160℃でホットプレスするときには、電解質膜 20 の変形が誘発されるため、不適切となる。

#### 【0051】

(実施例 5)

第2発明方法を実施例5として図2を参照して説明する。本実施例は前記した実施例1～実施例4とは別の製造形態で製造したものである。図2においては図1との峻別性を高めるため、部材の番号数字にBの符号を付する。

#### 【0052】

##### ①中間積層体の形成

実施例5によれば、実施例1と同様の触媒ペーストを用いた。更に上記の撥水処理されたガス拡散層10、11と同種のガス拡散層10B、11Bを用いた（図2（A）参照）。そして、燃料極用のガス拡散層10Bの表出面に燃料極用の触媒ペーストをドクターブレード法により塗工し、これにより燃料極用の触媒電極層18Bをもつ中間積層体32Bを形成した（図2（B）参照）。また、酸化剤極用のガス拡散層11Bの表出面に酸化剤極用の触媒ペーストをドクターブレード法により塗工し、酸化剤極側の触媒電極層14Bをもつ中間積層体31Bを形成した。（図2（B）参照）。

#### 【0053】

##### ②熱処理

上記した酸化剤極側の触媒電極層14Bをもつ中間積層体31B、燃料極側の触媒電極層18Bをもつ中間積層体32Bを恒温炉（熱処理炉）27Bに装入した。そして中間積層体31B、32Bを厚み方向に加圧することなく、つまり無加圧状態で、恒温炉27B内の中間積層体31B、32Bを温度160℃で10分間、不活性ガス雰囲気において熱処理した（図2（C）参照）。

#### 【0054】

熱処理の際には、図2（C）に示すように、中間積層体31B、32Bは電解質膜20Bから隔離されており、中間積層体31B、32Bには電解質膜20Bが積層されていない。この状態で中間積層体31B、32Bを熱処理するため、触媒電極層14B、18Bへの伝熱が電解質膜20Bで妨げられない。従って、熱処理時において中間積層体31B、32Bの触媒電極層14B、18Bに含まれている電解質ポリマーへの伝熱性が良好に確保され、電解質ポリマーに対する熱処理を良好に行うことができる。

#### 【0055】

上記した熱処理の温度は、触媒電極層 14 B、触媒電極層 18 Bに含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域である。その後、中間積層体 31 B、32 Bを恒温炉 27 Bから取り出した。

### 【0056】

#### ③ホットプレス

イオン伝導性をもつイオン交換膜（厚み  $25\mu$ 、デュポン社製、商品名 N a f i o n 111）からなる電解質膜 20 Bを用いた。電解質膜 20 Bの厚み方向の両側に上記の酸化剤極用の中間積層体 31 B及び燃料極用の中間積層体 32 Bを配置した。この場合、図 2（D）、図 2（E）に示すように、触媒電極層 14 B、18 Bと電解質膜 20 Bの表出面とが接するようにした。そして温度  $140^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $8\text{MPa}$ 、時間 3 分間という条件でホットプレス型 50 Bの型面 50 cを用いてホットプレスし、MEA 30 Bを製作した。

### 【0057】

本実施例によれば、上記した熱処理の時間を  $t_1$ （10 分間）とし、ホットプレスの時間を  $t_2$ （3 分間）とすると、 $t_1$ は $t_2$ に対して  $10/3$  倍（約 3.3 倍）となる（ $t_1 > t_2$ ）。上記した熱処理の温度を  $T_1$ （ $160^{\circ}\text{C}$ ）とし、ホットプレスの温度を  $T_2$ （ $140^{\circ}\text{C}$ ）とすると、 $T_1$ は $T_2$ よりも高い（ $T_1 > T_2$ ）。また本実施例によれば、上記した熱処理の際に中間積層体 25 Bに負荷する圧力を  $P_1$ （無加圧）とし、ホットプレスの際に中間積層体 25 Bに負荷する圧力を  $P_2$ （ $8\text{MPa}$ ）とすると、 $P_1 < P_2$ である。

### 【0058】

#### （実施例 6）

実施例 6 は基本的には実施例 5 と同様に実施した。即ち、酸化剤極用の触媒電極層 14 Bをもつ中間積層体 31 B、燃料極用の触媒電極層 18 Bをもつ中間積層体 32 Bを恒温炉 27 Bに装入し、恒温炉 27 Bで熱処理した。但し、中間積層体 31 B、32 Bを  $160^{\circ}\text{C}$  で 10 分間恒温炉 27 Bで熱処理した。熱処理するとき、熱処理の間中、中間積層体 31 B、32 Bにこれの厚み方向に  $8\text{MPa}$  のプレス圧を締結治具により加圧した。本実施例によれば、熱処理時には、図 2（C）に示すように中間積層体 31 B、32 Bには電解質膜 20 Bが積層されて

いない。従って中間積層体 31B、32B にプレス圧を加えたとしても、電解質膜 20B にダメージを与えることが無い。このためダメージを受け易い電解質膜 20B への影響をあまり配慮することなく、中間積層体 31B、32B を厚み方向に加圧するプレス圧の大きさを設定することができる。

#### 【0059】

上記した熱処理の温度（160℃）は、触媒電極層 14B、触媒電極層 18B に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域である。

#### 【0060】

本実施例によれば、上記した熱処理の時間を  $t_1$ （10 分間）とし、ホットプレスの時間を  $t_2$ （3 分間）とすると、 $t_1$  は  $t_2$  に対して 10/3 倍（約 3.3 倍）となる（ $t_1 > t_2$ ）。上記した熱処理の温度を  $T_1$ （160℃）とし、ホットプレスの温度を  $T_2$ （140℃）とすると、 $T_1$  は  $T_2$  よりも高い（ $T_1 > T_2$ ）。また上記した熱処理の際に中間積層体 31B、32B に負荷する圧力を  $P_1$ （8 MPa）とし、ホットプレスの際に中間積層体 31B、32B に負荷する圧力を  $P_2$ （8 MPa）とすると、 $P_1 = P_2$  である。

#### 【0061】

ところで、中間積層体 31B、32B を構成しているガス拡散層 10B、11B はカーボン繊維の集合体であるカーボンペーパーで形成されており、カーボン繊維の種類によっては、ガス拡散層 10B、11B の表出面に微小な凹凸が形成されている。この凹凸が大きく、且つ、ホットプレス時の加圧力が大きいときには、ガス拡散層 10B、11B の凹凸が電解質膜 20B にダメージを与えるおそれがある。この点本実施例によれば、ホットプレスの前に実施する熱処理時には、前述したように中間積層体 31B、32B にこれの厚み方向にプレス圧を加えるため、ガス拡散層 10B、11B の表出面に凹凸が形成されているときであっても、その凹凸の平坦化を促進させることができる。故に熱処理後に行うホットプレスにおいて、凹凸が電解質膜 20B にダメージを与えることを抑制することができる利点がえられる。

#### 【0062】

## (比較例 3)

比較例 2 は基本的には実施例 5 と同様に実施した。但し、熱処理を実施することなくホットプレスした。ホットプレス条件は実施例 5 と同様に、温度 140℃、圧力 8 MPa、時間 3 分間とした。

## 【0063】

## (出力電位の測定)

上記した各実施例及び比較例に係る MEA30, 30B を用い、単セルの固体高分子型燃料電池をそれぞれ構成した。そしてセル温度 75℃、酸化剤極に空気を常圧で供給すると共に、10 ppm CO を含む模擬ガス（利用率 90%）を常圧で燃料極に供給した。模擬ガスは天然ガスを改質したガスである。そして電流密度 0.17 A/cm<sup>2</sup> にて発電実験を行ない、セル電圧出力（初期の出力電位、1000 時間発電を継続した後の出力電位）を測定した。測定結果を表 1 に示す。

## 【0064】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
初期出力 電位 V	0.770	0.770	0.770	0.770
1000h 経過後 の電位 V	0.742	0.755	0.764	0.763
	実施例 5	実施例 6		
初期出力 電位 V	0.765	0.765		
1000h 経過後 の電位 V	0.752	0.758		
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
初期出力 電位 V	0.770	発電不可	0.765	
1000h 経過後 の電位 V	0.721	発電不可	0.743	

## 【0065】

表 1 に示すように、実施例 1～実施例 4 の初期出力と、比較例 1 の初期出力とは 0.770 V であり、同じ程度である。しかし 1000 時間経過後については、実施例 1～実施例 4 の出力電位は 0.742～0.764 V であり、比較例 1 の出力電位 (0.721 V) よりも高かった。

## 【0066】

また実施例 5、実施例 6 については、実施例 5、実施例 6 の初期出力と比較例 2 の初期出力とは共に 0.765 V であり、同じ程度である。しかし 1000 時間経過後については、比較例 3 の出力電位は 0.743 V であり、低いものの、

実施例 5 及び実施例 6 の出力電位はそれぞれ 0.752 V、0.758 V であり、比較例 3 よりも高かった。このように本発明方法で形成した実施例の ME A 30, 30 B は、上記した比較例に比べて、長時間発電した後においても、出力電位を高め維持することができる。触媒電極層 14、触媒電極層 18 に含まれているイオン伝導性をもつ電解質ポリマーの流出が抑制されるためであると推察される。

#### 【0067】

(その他) 上記した実施例においてはガス拡散層の基材としてカーボンペーパーを用いているが、カーボンクロスなどとしても良い。その他、本発明は上記した実施例のみに限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲内で適宜変更して実施できるものである。

#### 【0068】

##### 【発明の効果】

以上説明したように第 1、第 2 発明方法によれば、初期出力電位を高めにしつつ、長時間発電を経過した後においても出力電位を高め維持することができ、耐久性を高めることができる。

#### 【0069】

第 2 発明方法によれば、電解質膜を中間積層体に積層していない状態で、中間積層体の触媒電極層を熱処理することになっている。故に、熱処理時に中間積層体を高温に加熱するときであっても、あるいは、中間積層体に高圧をかけるときであっても、電解質膜にダメージを与えることを未然に防止することができる利点を得られる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例に係る製造過程を模式的に示す図である。

【図 2】 他の実施例に係る製造過程を模式的に示す図である。

【図 3】 一般的な ME A の内部構造を模式的に示す断面図である。

##### 【符号の説明】

図中、10, 10 B はガス拡散層、11, 11 B はガス拡散層、14, 14 B は触媒電極層、18, 18 B は触媒電極層、20, 20 B は電解質膜、25 は積層体

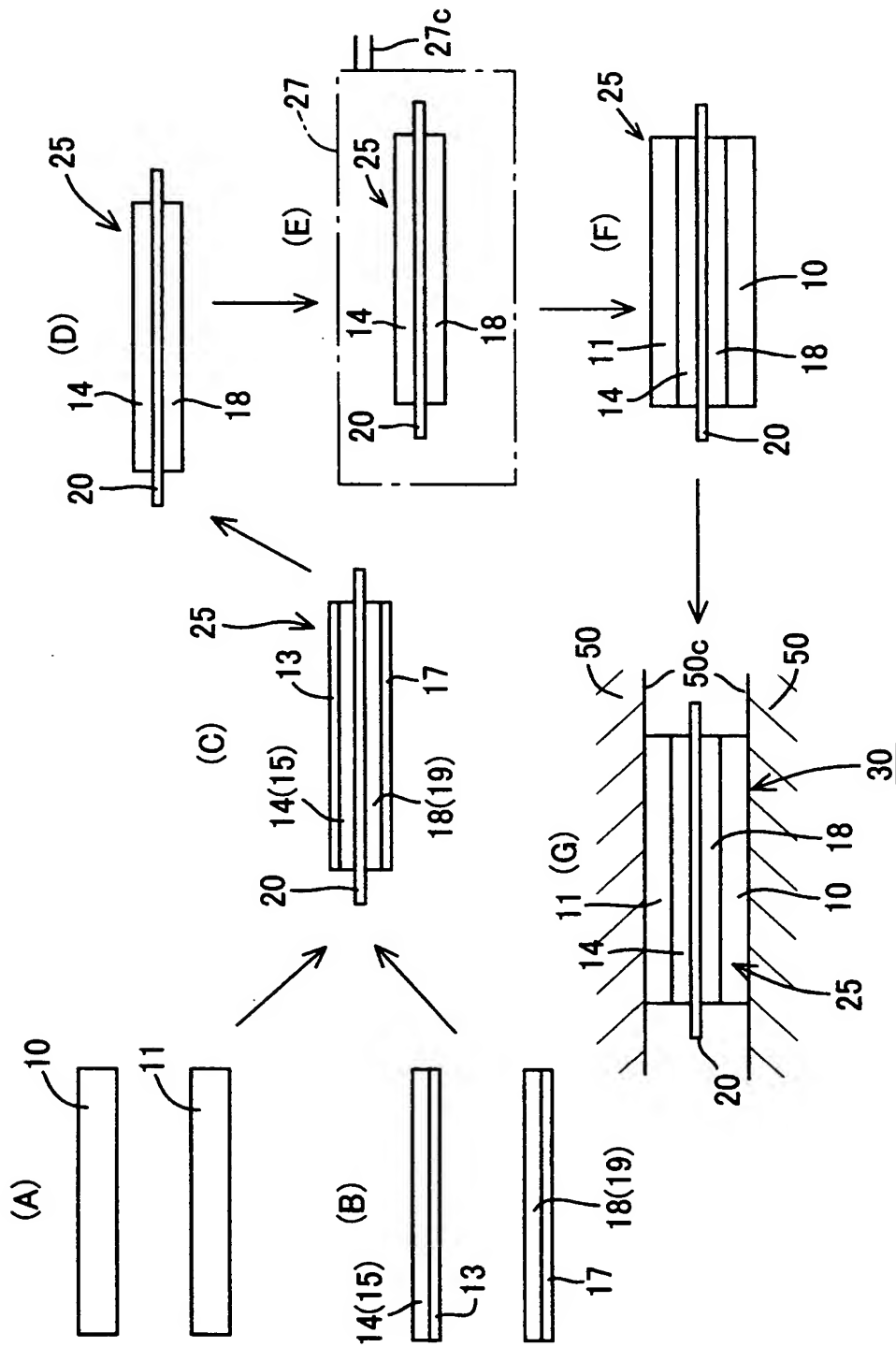


、 2 7 , 2 7 B は恒温炉（熱処理炉）、 3 0 , 3 0 B は M E A 、 3 1 B 、 3 2 B は積層体を示す。

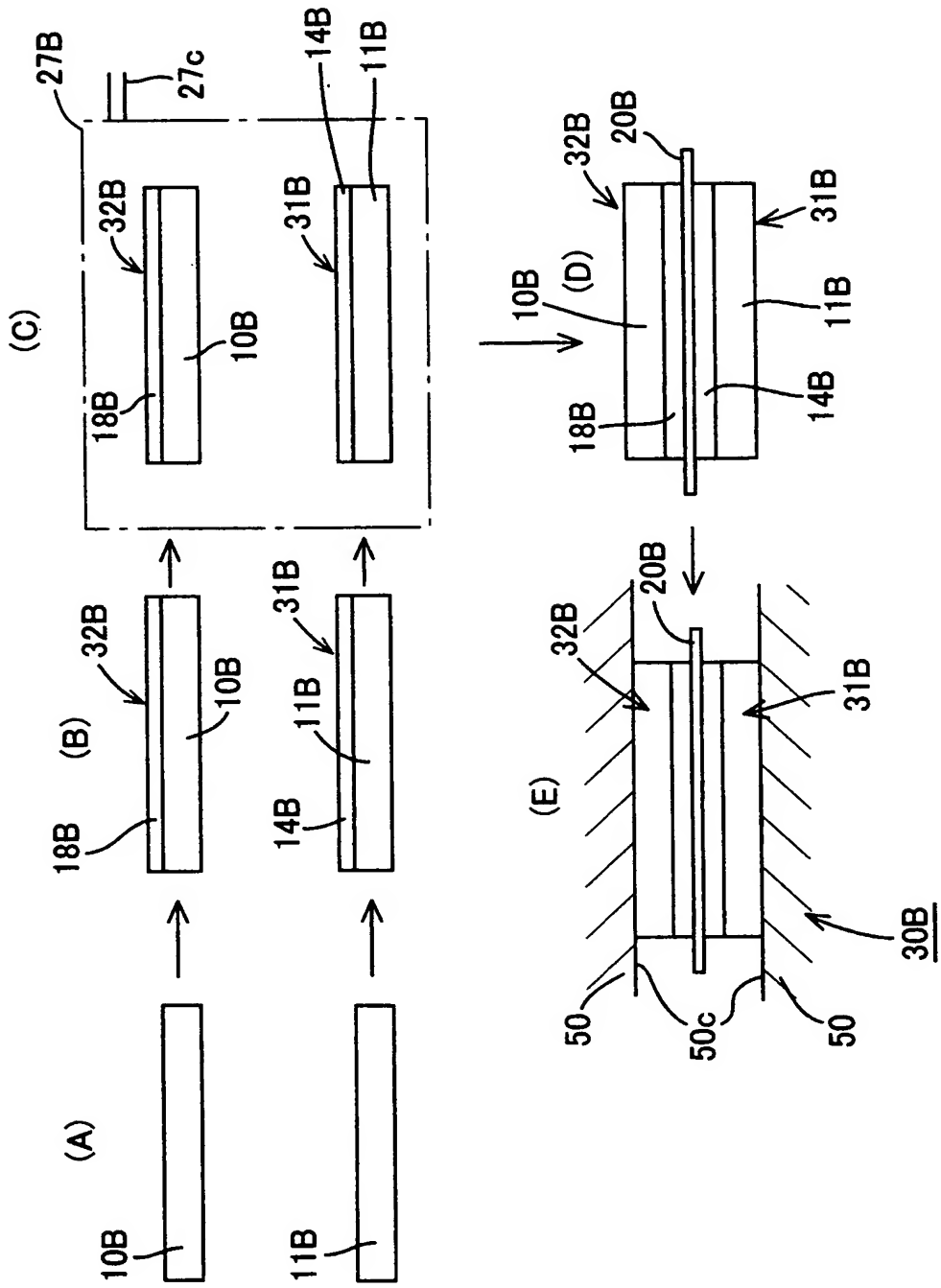
【書類名】

図面

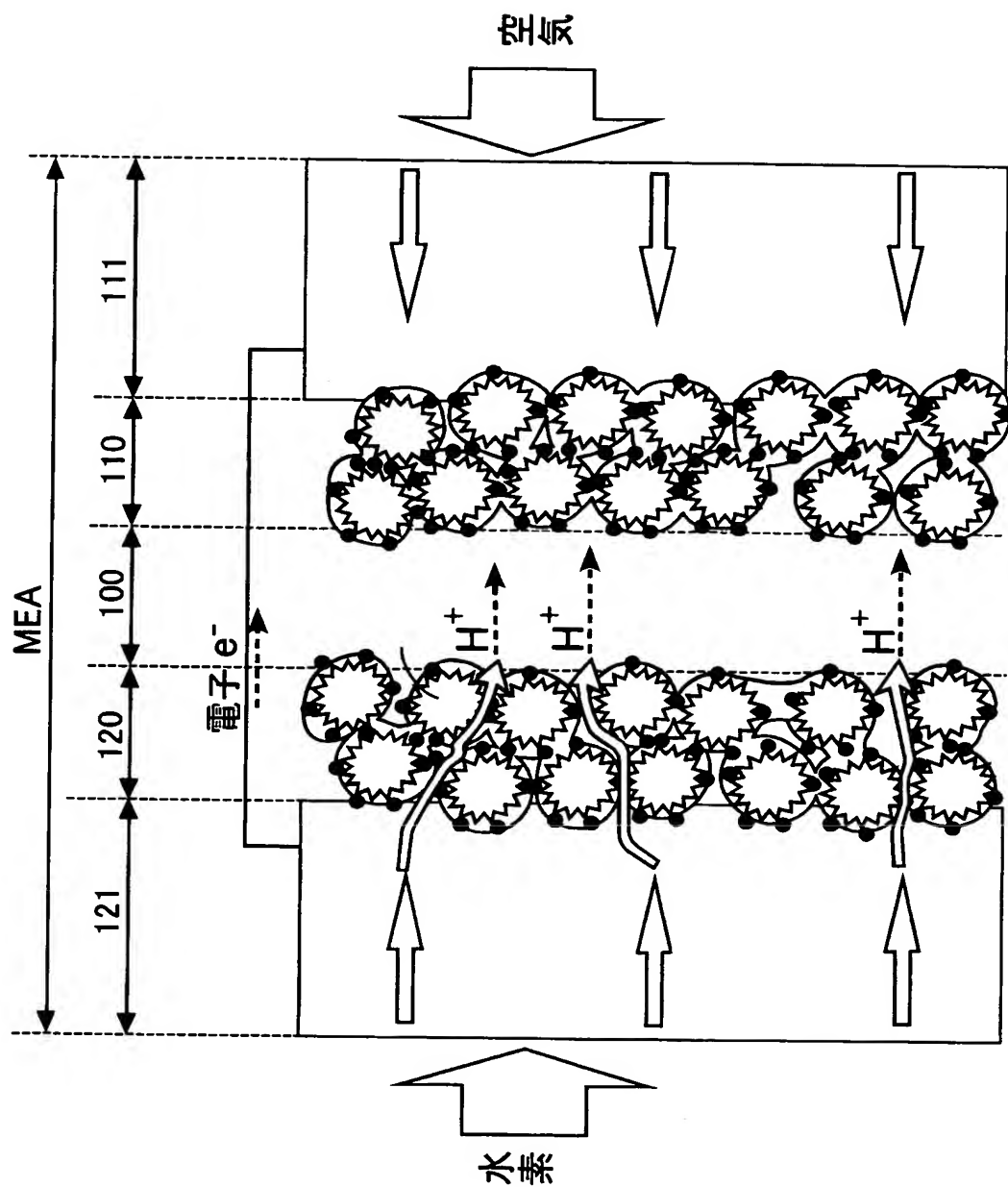
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜電極接合体（MEA）の劣化の抑制に有利であり、長時間発電したとして、出力電位の過剰な低下を抑制するのに有利な固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒を有する導電性微小体とイオン伝導性をもつ電解質ポリマーとを主要成分とする触媒電極層 14，18 を、イオン伝導性を有する膜 20 に積層して中間積層体 25 を形成する。次に、多孔質のガス拡散層 10，11 を中間積層体 25 の厚み方向の両側に配置し、ホットプレスして一体化させて膜電極接合体（MEA）30 を形成する。ホットプレス工程の前に、ガス拡散層 10，11 を中間積層体 25 に積層していない状態で、触媒電極層 14，18 に含まれている電解質ポリマーのガラス転移温度以上で熱分解温度以下の温度領域に、中間積層体 25 を加熱保持して熱処理する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 7 7 8 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 0 1 1 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 8 日  
新規登録

住 所  
氏 名

愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地  
アイシン精機株式会社